

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-135312

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 11-310269

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 29.10.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI KATSUAKI

TAJIMA HIDEHIKO

HASHIMOTO TSUTOMU

AKIYAMA TOMOO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery which can keep electron conductivity in a low potential region, to make smooth discharging response of lithium manganate oxide such as lithium manganate, thereby to improve the discharging capacity.

SOLUTION: Lithium manganate oxide shown in a general formula: $LixMn2-yMyO4$ (where M is at least one element selected among Co, Ni, Fe, Mg, Cr, Ba, Ag, Nb, and Al, and x and y are respectively $0 < x \leq 2$, $0 \leq y < 2$) is compounded with 0.01 to 3.0 wt.% of poly-pyrrole for making a main active material contained in a positive electrode which is carried by a collector body for forming a positive electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-135312

(P2001-135312A)

(43)公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|---------------------------|------|-------------|-------------|
| H 01 M 4/58 | | H 01 M 4/58 | 5 H 0 0 3 |
| 4/02 | | 4/02 | C 5 H 0 1 4 |
| 4/62 | | 4/62 | Z 5 H 0 2 9 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

| | |
|-------------------------------------|--|
| (21)出願番号 特願平11-310269 | (71)出願人 000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 |
| (22)出願日 平成11年10月29日 (1999.10.29) | (72)発明者 小林 克明 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内 |
| | (72)発明者 田島 英彦 長崎県長崎市深堀町五丁目717番地1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内 |
| | (74)代理人 100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外4名) |
| | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 低電位領域における電子伝導性を確保し、マンガン酸リチウムのようなリチウムマンガン系酸化物の放電反応を円滑にならしめて放電容量を改善したリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【解決手段】 一般式 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ (ただし、MはCo, Ni, Fe, Mg, Cr, Ba, Ag, Nb, Alから選ばれる少なくとも1つの元素, x, yは $0 < x \leq 2$, $0 \leq y < 2$ を示す) にて表わされるリチウムマンガン系酸化物にポリピロールを0.01~3.0重量%の範囲で複合化させた主活性物質を有する正極層を集電体に担持させた正極を備えたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ (ただし、MはCo, Ni, Fe, Mg, Cr, Ba, Ag, Nb, Alから選ばれる少なくとも1つの元素, x, yは $0 < x \leq 2$, $0 \leq y < 2$ を示す)にて表わされるリチウムマンガン系酸化物にポリビロールを0.01~3.0重量%の範囲で複合化させた主活性物質を有する正極層を集電体に担持させた正極を備えたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記主活性物質は、化学重合法により重合したポリビロール粉末を前記一般式にて表わされるリチウムマンガン系酸化物粉末表面に分散・付着させるか、または前記リチウムマンガン系酸化物を酸化剤としてビロールモノマを酸化重合させて前記リチウムマンガン系酸化物表面をポリビロールで被覆するか、いずれかにより作られることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 還元ポリアニリンは、さらに前記正極層にその総量に対して0.4重量%以上配合されることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、エネルギー・環境問題を背景に高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池が注目されており、この正極活性物質としてマンガン酸リチウム($LiMn_2O_4$)が有望視されている。マンガン酸リチウムは、導電性が極めて低い粉末であるため、炭素粉末等の導電助剤や結着剤等と共にN-メチルピロリドン(以下、NMPと称す)等の適当な溶媒に分散させてスラリーを調製し、このスラリーを集電板上に塗布し、乾燥させることにより正極を作製している。この状態においては、マンガン酸リチウムの電子伝導性が導電助剤により補われ、かつ結着剤により集電板上に担持される。

【0003】 前記組成の正極においては、充放電反応における電子の授受はマンガン酸リチウム粒子表面に付着した導電助剤粒子のみによって起こるが、導電助剤粒子はマンガン酸リチウムと点接触となるため、十分な導電性を得るためにには比較的多量の導電助剤を添加する必要がある。導電助剤は、酸化還元不活性であるため正極の充放電容量には寄与せず、多量の導電助剤の添加は正極全体の放電容量を低下させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、低電位領域における電子伝導性を確保し、マンガン酸リチウムのようなリチウムマンガン系酸化物の放電反応を円滑にならしめて放電容量を改善したリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前述した問題を解決するために、導電性を有する均一な皮膜でマンガン酸リチウムのようなリチウムマンガン系酸化物粒子を被覆し、これら酸化物粒子と面接触を取らせることにより導電性を改善することが挙げられる。

【0006】 このような観点から、本発明者らは正極スラリー中に導電性高分子の一一種である還元ポリアニリンを微量添加する方法を検討してきた。還元ポリアニリンは、N-メチルピロリドン(以下、NMPと略す)に可溶であり、約3~4V vs Liの範囲で比較的高い導電性を有する。この還元ポリアニリンを用いた正極層の物理構造は、ポリアニリンが前記リチウムマンガン系酸化物粒子を被覆した構造をとり、更に還元ポリアニリンを添加しない正極に比べてセルの内部抵抗も低減できることから、還元ポリアニリンの適用によるリチウムマンガン系酸化物粒子間の電子伝導性の改善効果があることを確認した。

【0007】 さらにスラリーへの微量の還元ポリアニリン添加がスラリーのゲル化を防止し、均一性及び経時安定性を増すことも確認できた。

【0008】 しかしながら、前記ポリアニリンの導電性はその酸化還元状態に依存する。ポリアニリンの導電率は、3V以下の電位領域で急激に低下し、絶縁体になる。一方、リチウムマンガン系酸化物、例えばマンガン酸リチウムの放電反応は、図1に示すように、4V近辺及び3V近辺にそれぞれ放電領域を有する。

【0009】 したがって、前述した還元ポリアニリンを用いる正極組成においてはマンガン酸リチウムのようなリチウムマンガン系酸化物粒子表面を被覆するポリアニリンの電子伝導性が3V以下で急激に低下するため、内部抵抗の上昇に伴う過電圧の増大により3V以下のマンガン酸リチウムの放電容量を取り出し難いという問題があった。

【0010】 また、還元ポリアニリンを用いると緻密なポリアニリン層がリチウムマンガン系酸化物粉末表面を被覆していることから、充放電反応に伴うリチウムマンガン系酸化物粉末内へのイオン拡散性が阻害されることが充放電曲線の解析結果から予想された。

【0011】 このようなことから、本発明者らは種々の導電性高分子の中でポリビロールが3V以下の電位領域においても電子伝導性を確保し、マンガン酸リチウムのようなリチウムマンガン系酸化物の放電反応を円滑にならしめ、放電容量を改善できることを見出した。

【0012】 すなわち、本発明に係るリチウム二次電池は一般式 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ (ただし、MはCo, Ni, Fe, Mg, Cr, Ba, Ag, Nb, Alから選ばれる少なくとも1つの元素, x, yは $0 < x \leq 2$, $0 \leq y < 2$ を示す)にて表わされるリチウムマンガン系酸化物にポリビロールを0.01~3.0重量%の範囲で

複合化させた主活物質を有する正極層を集電体に担持させた正極を備えたことを特徴とするものである。

【0013】本発明に係るリチウム二次電池において、前記主活物質は化学重合法により重合したポリピロール粉末を前記一般式にて表わされるリチウムマンガン系酸化物粉末表面に分散・付着させるか、または前記リチウムマンガン系酸化物を酸化剤としてピロールモノマを酸化重合させて前記リチウムマンガン系酸化物表面をポリピロールで被覆するか、いずれかにより作られることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るリチウム二次電池を詳細に説明する。

【0015】このリチウム二次電池は、一般式 $L_i_x M_{n_{2-y}} M_y O_4$ (ただし、MはCo, Ni, Fe, Mg, Cr, Ba, Ag, Nb, Alから選ばれる少なくとも1つの元素、x, yは $0 < x \leq 2$ 、 $0 \leq y < 2$ を示す)にて表わされるリチウムマンガン系酸化物にポリピロールを0.01~3.0重量%の範囲で複合化させた主活物質を有する正極層を集電体に担持させた正極を備えた構造を有する。

【0016】前記リチウムマンガン系酸化物は、単独もしくは混合物の形態で用いることができる。

【0017】前記ポリピロールの複合化法としては、以下に説明する二つの方法を採用することができる。

【0018】(1) 前記リチウムマンガン系酸化物粉末とポリピロール粉末を攪拌・混合する、粉末混合法によりポリピロール複合リチウムマンガン系酸化物を製造する。

【0019】具体的には、リチウムマンガン系酸化物粉末とポリピロール粉末を高速で混合・攪拌してリチウムマンガン系酸化物粉末表面にポリピロール粒子を付着させる。同様な効果は、両者を乳鉢を用いて混合することによっても得られる。

【0020】前記ポリピロールの合成は、水系、非水系を問わずピロールモノマを酸化重合させる方法であれば特に制限はなく、例えば、塩酸中で過硫酸アンモニウムを酸化剤としてピロールモノマを酸化重合させる手法が用いられる。

【0021】(2) 前記リチウムマンガン系酸化物を酸化剤として適当な溶液内でピロールを酸化重合させ、リチウムマンガン系酸化物表面上にポリピロールを修飾する、表面修飾法によりポリピロール複合リチウムマンガン系酸化物を製造する。

【0022】具体的には、リチウムマンガン系酸化物を直接酸化剤としてピロールの酸化に用いることでリチウムマンガン系酸化物表面にポリピロールを修飾させる。

【0023】前記(1), (2)の方法において、ポリピロールの添加量が正極の充放電性能に大きく影響する。すなわち、ポリピロールの添加量を増大させるほ

ど、リチウムマンガン系酸化物表面の電子伝導性を改善する効果が増加し、放電容量の増大にもつながる。ただし、ポリピロール添加量を過度に増大させると、ポリピロールの嵩高さにより正極層の密度が低下し、却って電子伝導性が低下する。また、ポリピロールはポリアニリンに比べて高電位における安定性が低く、分解しやすい。

【0024】このようなことから前記ポリピロールの添加量は、正極中のリチウムマンガン系酸化物量に対して0.01~3.0重量%にすることが好ましい。より好ましい前記ポリピロールの添加量は、正極中のリチウムマンガン系酸化物量に対して0.4~0.6重量%である。

【0025】特に、前記ポリピロールの表面修飾法においてはモノマをリチウムマンガン系酸化物によって酸化させるため、リチウムマンガン系酸化物量に対するピロール仕込み量の比が過度に高くなると、生成するポリピロールの嵩高さによりスラリー調製が困難になる他、前記リチウムマンガン系酸化物を構成するLi, Mn及びOの組成比が変動する可能性がある。このことは酸濃度が過度に高くなても同様である。このようなことからリチウムマンガン系酸化物へのポリピロールの表面修飾条件としては、酸濃度0.1~0.5モル/L、より好ましくは0.2モル/Lにすることが好ましい。また、仕込み時のリチウムマンガン系酸化物/ピロールの比は2.00/1~5.00/1、より好ましくは1.00/1~5.00/1の範囲にすることが望ましい。

【0026】本発明に係るリチウム二次電池において、還元ポリアニリンをさらに前記正極層にその総量に対して0.4重量%以上配合することを許容する。ただし、前記還元ポリアニリンの添加上限は5.0重量%にすることが好ましい。

【0027】

【実施例】以下に具体的な実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0028】(実施例1: ポリピロール粉末をマンガン酸リチウムに混合した複合正極の例)

<ポリピロール粉末の合成>まず、内容積500mLの四つ口フラスコに濃度1.33モル/Lの塩酸300mLとピロール20.13g(0.3モル)とを加え、混合・攪拌して重合溶液を調製した。

【0029】また、過硫酸アンモニウム30.66g(0.14モル)を53.4mLの純水に溶かして酸化剤水溶液を調製した。

【0030】次いで、前記重合溶液を攪拌しながら、冷却水循環型のチラーで0°Cに冷却した。この重合溶液の温度が0°Cになったことを確認した後、前記酸化剤水溶液を滴下した。この酸化剤水溶液を全量滴下するのに要する時間は、約3時間であった。以後、同温度で21時間攪拌し、重合を進行させた。

【0031】重合終了後、重合内容物を2Lのアセトンに注いで一夜放置し、生成物を析出させた後、ガラスフィルターで濾過した。つづいて、アセトンで3回、水で3回、さらにアセトンで3回洗浄し、60°Cで5時間減圧乾燥した。得られた生成物をメノウ乳鉢で粉碎した。

【0032】<複合正極の作製>まず、所定量のマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄; LM)粉末、ポリピロール粉末および導電助剤(デンカブラック^R、炭素粉末、以下DBと称す)を回転刃式小型粉碎機にて30秒間攪拌し、粉末混合体を得た。

【0033】次いで、所定量のポリアニリン、結着剤

(ポリフッ化ビニリデン、以下PVDFと称す)を溶解したN-メチルピロリドン溶液をホモミキサで攪拌しつ前記粉末混合体を投入して、正極スラリーを調製した。この時の攪拌翼の回転速度は約3500rpm、攪拌時間は約10分であった。

【0034】各バッチの正極組成(重量百分率表示)を下記表1に示す。比較のためにポリピロール未添加のスラリーも作製した。いずれもスラリー総量中の粉体(LM、DB、ポリアニリン、ポリピロール)濃度は60%である。

【0035】

【表1】

| | LM [%] | DB [%] | ポリニ リン[%] | ポリピ ロール[%] | PVDF [%] | LMに対する ポリピロール 量[%] | 備考 |
|----|-----------|-----------|--------------|---------------|-------------|--------------------------|---------------------|
| 例1 | 81.45 | 9.05 | 0.45 | 0 | 9.05 | 0 | 比較試料(ポリ ピロール未添加) |
| 例2 | 81.08 | 9.01 | 0.45 | 0.45 | 9.01 | 0.55 | |
| 例3 | 80.00 | 8.89 | 0.44 | 1.78 | 8.89 | 2.23 | |
| 例4 | 77.92 | 8.66 | 0.43 | 4.33 | 8.66 | 5.56 | |

【0036】前記各スラリーを乾燥後の粉体量が2.5~2.7mg/cm²となるよう厚さ20μmの集電体であるAl箔上に塗布し、80°Cで1時間乾燥させた。つづいて、前記集電体上の正極層をその密度が2.1g/cm³となるようロールプレスで加圧した。前記正極層の密度の算出は、正極層の重量とその厚さから求めた。

【0037】<試験セル作製>前記各正極を直径16mmの円盤状に打ち抜いた後、ガラスワール、セパレータ、ガラスワール、リチウム箔(厚さ0.2mm)をコイン型試験セル(18650サイズに準拠)内に積層し、電解液を注入後封緘して試験セルを作製した。電解液には炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合溶媒(体積比1:2)に1モル/Lの濃度で四フッ化ホウ素酸リチウム(LiBF₄)を溶解させたものを用いた。

【0038】作製後のセルの開放端電位差は約3.5Vであり、セル内で短絡していないことを確認した。

【0039】<充放電試験>以上の工程で作製した試験セルを充放電試験にて評価した。試験条件は、各セル中のマンガン酸リチウム量を基準として下記のように設定した。

【0040】充電: 上限4.2Vまでマンガン酸リチウム重量当たり27.40mA/g一定、以後5%電流(1.370mA/g)になるまで4.2Vに維持、放電: 下限2.2Vまでマンガン酸リチウム重量当たり27.40mA/g一定

下記表2に充放電試験結果を示す。

【0041】

【表2】

| | 放電容量 [Ah/kg·LM] | 4V域放電容量 [Ah/kg·LM] | 3V域放電容量 [Ah/kg·LM] | I _{0.2C} -密度 [Wh/kg·LM] |
|----|--------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 例1 | 158.1 | 98.2 | 58.0 | 536 |
| 例2 | 174.8 | 101.5 | 73.4 | 604 |
| 例3 | 163.8 | 101.9 | 62.6 | 574 |
| 例4 | 153.8 | 100.3 | 53.5 | 544 |

【0042】前記表2から明らかなようにポリピロールを正極総粉体量に対して0.45wt%及び1.78wt%添加(マンガン酸リチウムに対して0.55wt%及び2.23wt%添加)した例2および例3のセルは、ポリピロール未添加の例1(比較例)のセルに比べて放電容量が増加することがわかる。

【0043】特に、例2のセルにおいては、174.8Ah/kgと高い放電容量を示した。

【0044】また、4V領域と3V領域の放電容量の改

善効果を比較すると、例2、3のセルの改善効果が大きくなる。

【0045】以上の結果からポリピロールの添加による放電容量の改善効果を確認した。

【0046】また、充電過程における4.2到達後の充電電流曲線を図2に示す。なお、図2の縦軸は4.2V到達前の電流で除して規格化した値で示す。

【0047】図2からポリピロールを添加した例2から例4のセルは例1のセルに比べて充電電流の減衰が速

く、充電時のイオン拡散性が改善されていることが推測される。

【0048】(実施例2:ポリピロールをマンガン酸リチウム表面に修飾した複合正極の例)

〈マンガン酸リチウム表面でのポリピロール重合〉まず、容積10mLのサンプル管瓶に濃度0.2mol/Lの塩酸100mLにマンガン酸リチウム(LM)40gとピロール0.4gまたは0.8gを混合し、ミックスロータを用いて室温下、24時間攪拌し、重合を行なった。

【0049】重合終了後、内容物をメンブレンフィルターにてろ過して内容物を析出させた後、アセトンで3回、

水で3回、さらにアセトンで3回洗浄し、60°Cで5時間減圧乾燥した。得られた生成物をメノウ乳鉢で粉碎した。

【0050】〈複合正極の作製〉所定量のポリアニリン、接着剤(ポリフッ化ビニリデン、以下PVDFと称す)を溶解したN-メチルピロリドン溶液をホモミキサで攪拌しつつ前記ポリピロールで修飾されたマンガン酸リチウム粉末を投入して、正極スラリーを調製した。

【0051】各バッチの正極組成(重量百分率表示)を下記表3に示す。

【0052】

【表3】

| | LM [%] | DB [%] | ポリニリン [%] | ポリピロール [%] | PVDF [%] | LMに対する ポリピロール量 [%] |
|----|-----------|-----------|--------------|---------------|-------------|--------------------------|
| 例5 | 80.48 | 9.05 | 0.45 | 0.97 | 9.05 | 1.21 |
| 例6 | 79.62 | 9.05 | 0.45 | 1.83 | 9.05 | 2.30 |

【0053】前記各スラリーを乾燥後の粉体量が25~27mg/cm²となるよう厚さ20μmの集電体であるAl箔上に塗布し、80°Cで1時間乾燥させた。つづいて、前記集電体上の正極層をその密度が2.1g/cm³となるようロールプレスで加圧した。前記正極層の密度の算出は、正極層の重量とその厚さから求めた。

【0054】次いで、前記正極を用いて実施例1と同様

な試験セルを作製した前記各セルについて、実施例1と同一試験条件で充放電試験を行なった。試験結果を下記表4に示す。なお、表4中には前述した比較例としての例1を併記する。

【0055】

【表4】

| | 放電容量 [Ah/kg·LM] | 4V域放電容量 [Ah/kg·LM] | 3V域放電容量 [Ah/kg·LM] | エネルギー密度 [Wh/kg·LM] |
|----|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 例1 | 158.1 | 98.2 | 58.0 | 536 |
| 例5 | 167.1 | 102.1 | 65.0 | 584 |
| 例6 | 163.9 | 103.6 | 60.3 | 574 |

【0056】前記表4から明らかなようにポリピロールを表面修飾したLM粉末を含む正極を備えた5、例6のセルは、ポリピロール未添加の例1(比較例)のセルに比べて放電容量が増加することがわかる。

【0057】また、充電過程における4.2到達後の充電電流曲線を図2に示す。なお、図2の縦軸は4.2V到達前の電流で除して規格化した値で示す。

【0058】図2から明らかなようにポリピロールを表面修飾したLM粉末を用いた例5、例6のセルは、比較例である例1のセルに比べて充電電流の減衰が速く、充電時のイオン拡散性が改善されていることが推測される。

【0059】

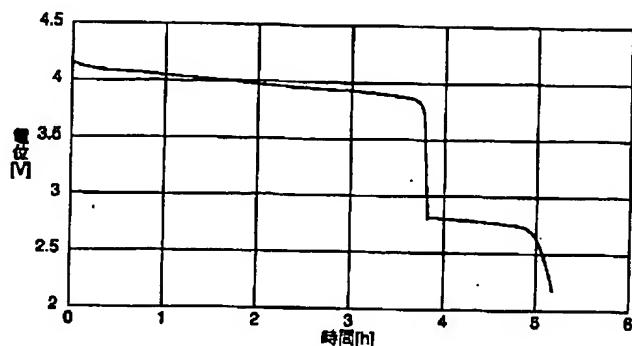
【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、マンガン酸リチウムのようなリチウムマンガン系酸化物の正極活性物質について3V以下の電位領域における導電性を改善して、放電容量を向上でき、電気自動車駆動用電源及び電力貯蔵装置としての電池システムの高容量化及びコンパクト化に寄与するリチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

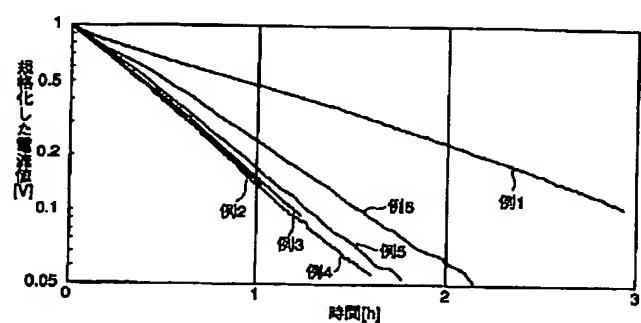
【図1】マンガン酸リチウムの放電曲線を示す図。

【図2】実施例1、2の各セルの充電過程における4.2到達後の充電電流曲線を示す図。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 橋本 勉

長崎県長崎市深堀町五丁目717番地1号

三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 秋山 知雄

長崎県長崎市深堀町五丁目717番地1号

三菱重工業株式会社長崎研究所内

F ターム(参考) 5H003 AA02 BA00 BA07 BB05 BC01

BC05 BD00 BD04

5H014 AA01 AA02 BB08 BB11 CC01

CC07 EE01 EE10 HH00 HH01

5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM05

AM07 BJ03 BJ16 CJ14 CJ22

DJ08 HJ01 HJ02